

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-124508
(43)Date of publication of application : 12.06.1986

(51)Int.Cl.

B22F 9/24

(21)Application number : 59-246295
(22)Date of filing : 22.11.1984

(71)Applicant : TOSHIBA CORP
(72)Inventor : KIYOMIYA MOTOO
KOSEKI ISAMU
UCHIMURA TAKESHI

(54) PRODUCTION OF HIGH-PURITY ULTRA-FINE TUNGSTEN POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain ultra-fine W powder having high productivity and high purity by dissolving the crystal of ammonium paratungstate into of hydrogen peroxide soln, drying the soln. thereof to obtain a solid material and reducing said material.
CONSTITUTION: Ammonium paratungstate (APT) crystal is preferably obtd. by using water such as demineralized water from which Ca, Mg, etc. are preliminarily removed in the stage of producing the APT from W ore by the conventional practice. The APT crystal into the hydrogen peroxide soln. is large and therefore the pulverization of a large amt. of the APT crystal is possible and the above-mentioned powder is obtainable with high productivity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-124508

⑪ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)6月12日

B 22 F 9/24

7518-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 高純度タングステン超微粉末の製造方法

⑮ 特 願 昭59-246295

⑯ 出 願 昭59(1984)11月22日

⑰ 発 明 者 清 宮 元 男 横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜金属工場内

⑱ 発 明 者 小 関 勇 横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜金属工場内

⑲ 発 明 者 内 村 健 横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜金属工場内

⑳ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 川崎市幸区堀川町72番地

㉑ 代 理 人 弁 理 士 津 国 肇

明 細 書

1. 発明の名称

高純度タングステン超微粉末の製造方法

2. 特許請求の範囲

パラタングステンアンモニウムの結晶を過酸化水素水に溶解せしめ、得られた溶液を乾燥して固化物を用、ついで該固化物を還元することを特徴とする高純度タングステン超微粉末の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は高純度のタングステン(W)超微粉末を簡単に製造する方法に関する。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

今日、微細で高純度の W 粉末が強く求められている。例えば IC 基板の穴あけ用工具である超硬ミクロンドリルは、通常、WC の微粉を焼結して製造され、そのドリル先端径は約 0.3 μm と極めて細い。

したがって、ミクロンドリルの原料である WC は

微細でなければならず、また焼結後のドリル素材はその強度大かつ硬度も大きいことが必要になる。

WC はタングステン(W)を炭化して製造される。それゆえ、微細な WC 粉末を製造するためにはその原料として微細な W 粉末が必要になる。

一方、WC 焼結体の強度は WC に含有されている不純物の種類と量によって影響を受けることが、近時明らかに becoming である。カルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)、ケイ素(Si)、アルミニウム(Al)などはいずれも WC 焼結体の強度を低下せしめる不純物であるが、これらのうち、Ca は最も悪影響を与える不純物であることが知られていない。したがって、微細で高純度の W 粉末は強く求められている。又、超硬テープ用スリッターに関しても、ミクロンドリル同様、微細で高純度の W 粉末が求められている。

このような要請に対し、微細な W 粉末を製造する方法として、W 鉱石からタングステンアンモニウム溶液を調製し、この溶液に熱塩酸のような熱

酸を添加してタングステン酸の沈澱を得、この沈澱を洗浄したのちに水素還元するという方法が知られている。この方法によれば、たしかに $0.4 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 程度の超微粉末を得ることは可能であるが、しかし一方では、沈澱生成、洗浄工程等の過程で使用する水の中の不純物等を吸収してその純度低下がまぬがれず、近時求められている ppb オーダーの高純度化には到底対応しきれない。

他方、上記したタングステンアンモニウム溶液から一旦パラタングステン酸アンモニウム（以後、APT）の結晶を析出せしめ、この結晶を高純度の水に溶解せしめたのちこれを精製し、得られた溶液に乾燥処理を施して APT 結晶を得、この結晶を水素還元するという方法が知られている。この方法によれば、APT 結晶はそもそもが不純物 ppb オーダーの高純度であるため、純度の面では一応要請を満たし得るが、しかし、得られる V 粉末はその微細化という点でいえば、 $0.7 \mu\text{m}$ が限界であって、それよりも微細な V 粉末を製造

することはできない。更に加えて、APT 結晶を水に溶解せしめる際の APT の水に対する溶解度が非常に小さいので濃厚溶液が製造できず、そのため、大量の APT の処理が困難であってその生産性の低下はまぬがれない。

このように、高純度でかつ超微細な V 粉末の製造という点では、上記した従来の 2 方法において、それぞれ一長一短があり満足すべき結果が得られていない。

〔発明の目的〕

本発明は上記した従来方法における問題を解消し、高純度でかつ超微細である V 粉末の製造方法の提供を目的とする。

〔発明の概要〕

本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、APT の結晶は比較的純度が高いこと、そしてこの APT の結晶は過酸化水素水に容易に溶解してその濃厚溶液となり、しかもその溶液を乾燥して溶質を固化するとその固化物は無定形であり、それを粉砕して得た粉末は、 $0.3 \sim 0.8$

μm と超微細になるとの事実を見出し、該事実に基づいて本発明方法を開発するに至った。すなわち、本発明の高純度タングステン超微粉末の製造方法は、APT の結晶を過酸化水素水に溶解せしめ、得られた溶液を乾燥して固化物を得、ついで該固化物を還元することを特徴とする。

本発明方法にあつては、まず APT 結晶を過酸化水素水に溶解せしめる。このときに用いる APT 結晶は従来方法で製造される APT 結晶であつてよく特別限定されない。通常、不純物の量は ppb オーダーである。本発明方法は、この APT 結晶の純度がいわばそのまま最終の V 粉末の純度へと移行する。したがって、最終 V 粉末の純度を高めることを目的とした場合、この APT 結晶を高純度化すればよいが、そのためには、W 鉱石→APT 結晶の製造工程で用いる水を従来のような市水ではなく、市水中の Ca、Mg、Si、Al 等を予め除去したような水、例えば脱イオン水にすることが好ましい。

用いる過酸化水素水は特別限定されるものでは

ないが、純度との関係で、例えばリン、250ppb 以下の半導体用グレードのものが好ましい。溶解は室温下で行なつてもよい。室温下での APT の過酸化水素水への溶解度は最高で 55% 程度であり、水への溶解度が最高で 3~5% であることを考えると極めて濃厚な APT 溶液を得ることができる。なお、溶解を 40℃ 前後の加温下で行なうと、一層 APT の溶解度が大きくなって能率的である。

ついで、この APT の濃厚溶液を乾燥する。乾燥方法としてはいかなる方法も適用できるが、短時間で大量に乾燥できるという点からいって、スプレードライヤー法の適用が好適である。この過程で過酸化水素水はその大半が散逸し、粉末が出来る。乾燥温度が低いと、乾燥が充分に進まないと同時に乾燥時間が長くなり、しかも後述の還元工程で残留する過酸化水素水から一時に酸素が放出されこれが水素と反応して爆発の危険が生ずるので不都合である。通常出口温度で 80~140℃、好ましくは 85~95℃である。

この過程で得られる固化物は、理由は明らかではないが、X線回折分析によれば、APTも検出されず無定形である。したがって炭酸化の可能性を示唆するものである。

得られたこの無定形の固化物を水素等の還元雰囲気中で加熱して該固化物に含まれているアンモニア、残留過酸化水素等を熱分解除去する。この予備還元は、通常、水素炉中で温度 300～800℃で、時間 1～4時間の条件下において進められるが、空気中で低温分解して酸化物としてよい。

最後に、この固化物を還元する。還元は水素炉中で行なうことが好ましく、その際、水素流量は多くして行なう。

〔発明の実施例〕

不純物の少ない APT結晶 1.2kg をリン 250ppb 以下の半導体用過酸化水素水 1L に 35～43℃の温度下で溶解せしめた。得られた濃厚溶液を濾過したのち、入口温度 140℃、出口温度 75℃で、アトマイザー型スプレードライヤーで噴霧乾燥した。得ら

れた粒体をX線回折分析したところ無定形であることが確認された。

この粒体を水素流量 200L/hr、温度 400℃の水素炉中で 4時間予備還元したのち、これを水素流量 3,000L/hr、温度 500～800℃で、時間 4時間で水素還元した。収率 99.5%。

得られた粉末の平均粒径は 0.33μm であり、また不純物の全量は 0.01重量%であった。

〔発明の効果〕

以上は例示したものの如く、本発明方法によれば、極めて簡単に従来は不可能であった 0.3μm オーダーの微粉末で、しかも高純度な V粉末を製造することが可能である。しかも、大規模な生産設備の改変、設備の新設等は不要である。そして APT結晶の過酸化水素水への溶解度は大きいので、大量の APT結晶の微粉化処理が可能であってその生産性も高く工業的利益に資すること大である。

手続補正書

昭和 50 年 3 月 7 日

特許庁長官 志 賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和 59 年特許願第 246295 号

2. 発明の名称

高純度タングステン超微粉末の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (307) 株式会社 東芝

4. 代理人

住所 〒107 東京都港区赤坂2-10-8 第一信和ビル

氏名 井理士 (7968) 津 国 壘

5. 補正命令の日付 自発

6. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書第 2 頁 8～9 行目に記載の「…影響を受けることが、…なりつつある。」を「…影響を受けるという知見が、本願発明者らの今回の研究によって得られた。すなわち、」と補正する。

(2) 明細書第 2 頁 13～14 行目に記載の「…不純物であることが知られていない。」を「…不純物であるという知見が得られた。」と補正する。

方式
審査

